

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/011817

International filing date: 28 June 2005 (28.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-194066
Filing date: 30 June 2004 (30.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 22 July 2005 (22.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.06.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 6 月 3 0 日

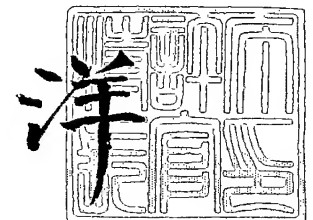
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 9 4 0 6 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 9 4 0 6 6]

出 願 人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2 0 0 5 年 3 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 16060
【提出日】 平成16年 6月30日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C22C 38/00
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社 磁性材料
 研究所内
 【氏名】 浜田 隆二
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社 磁性材料
 研究所内
 【氏名】 美濃輪 武久
【特許出願人】
 【識別番号】 000002060
 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100079304
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小島 隆司
 【電話番号】 03-3545-6454
 【連絡先】 担当
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114513
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 重松 沙織
【選任した代理人】
 【識別番号】 100120721
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小林 克成
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124590
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石川 武史
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003207
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Zn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られる加熱複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石。

【請求項 2】

シランがトリアルコキシシラン又はジアルコキシシランであることを特徴とする請求項 1 に記載の耐食性希土類磁石。

【請求項 3】

複合皮膜を構成するフレーク状微粉末の形状が、平均長径 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、アスペクト比(平均長径／平均厚さ) 2 以上であるものであって、加熱複合皮膜内におけるフレーク状微粉末の含有割合が $40\text{質量}\%$ 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の耐食性希土類磁石。

【請求項 4】

加熱複合皮膜の厚みが $1 \sim 40 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1, 2 又は 3 に記載の耐食性希土類磁石。

【請求項 5】

R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Zn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液を塗布して処理膜を形成した後、この処理膜を加熱することにより、該磁石表面にフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を形成することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法。

【請求項 6】

前記希土類永久磁石の表面を酸洗浄、アルカリ脱脂、ショットブラストの中から選ばれる少なくとも一種の前処理を施した後、前記処理液による処理を行うようにした請求項 5 に記載の耐食性希土類磁石の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】耐食性希土類磁石及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $R-T-M-B$ (R は Y を含む希土類元素の少なくとも一種、 T は Fe 又は Fe 及び Co 、 M は Ti 、 Nb 、 Al 、 V 、 Mn 、 Sn 、 Ca 、 Mg 、 Pb 、 Sb 、 Zn 、 Si 、 Zr 、 Cr 、 Ni 、 Cu 、 Ga 、 Mo 、 W 、 Ta から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の耐食性を向上させた耐食性希土類磁石及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

希土類永久磁石は、その優れた磁気特性のため、各種電気製品やコンピュータの周辺機器等、幅広い分野で多用されており、重要な電気、電子材料である。特に、 $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は、 $Sm-Co$ 系永久磁石に比べて主要元素である Nd が Sm より豊富に存在すること、 Co を多量に使用しないことから原材料費が安価であり、磁気特性も $Sm-Co$ 系永久磁石をはるかにしのぐ極めて優れた永久磁石である。このため、近年ますます $Nd-Fe-B$ 系永久磁石の使用量は増大し、用途も広がりつつある。

【0003】

しかし、 $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は、主成分として希土類元素及び鉄を含有するため、湿度をおびた空气中で短時間の内に容易に酸化するという欠点を持っている。このため、磁気回路に組み込んだ場合には、これらの酸化により磁気回路の出力が低下したり、錆が機器周辺を汚染する問題がある。

【0004】

特に最近では、自動車用モータやエレベータ用モータなどのモータ類にも $Nd-Fe-B$ 系永久磁石が使われはじめているが、これらは高温かつ湿潤な環境での使用を余儀なくされる。また、塩分を含んだ湿気に曝されることも想定しなくてはならず、より高い耐食性を低コストで実現することが要求されている。更に、これらのモータ類は、その製造工程において短時間ではあるが磁石が 300°C 以上に加熱されることがあり、このような場合には耐熱性も併せて要求される。

【0005】

$Nd-Fe-B$ 系永久磁石の耐食性を改善するため、多くの場合、樹脂塗装、 Al イオンプレATING、 Ni メッキ等の各種表面処理が施されるが、上記のような厳しい条件にこれらの表面処理で対応することは現段階の技術では難しい。例えば、樹脂塗装は耐食性が不足する上、耐熱性がない。 Ni メッキにはピンホールがわずかながら存在するため、塩分を含んだ湿気中では錆が発生する。イオンプレATINGは耐熱性、耐食性が概ね良好であるが、大掛かりな装置を必要とし、低コストを実現するのは困難である。

【0006】

なお、本発明に関連する公知文献としては、下記のものがある。

【特許文献1】特開2003-64454号公報

【特許文献2】特開2003-158006号公報

【特許文献3】特開2001-230107号公報

【特許文献4】特開2001-230108号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記のような過酷な条件での使用に耐える Nd 磁石等の $R-T-M-B$ 系希土類永久磁石を提供するためになされたもので、該磁石に耐食性、耐熱性を有する皮膜を付与した耐食性希土類磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Zn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られるフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を形成してなる希土類磁石が、耐食性、耐熱性を有する希土類磁石となり得ることを知見し、諸条件を確立して本発明を完成するに至った。

【0009】

従って、本発明は、R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Zn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られる加熱複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石を提供する。

【0010】

また、本発明は、R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Zn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液を塗布して処理膜を形成した後、この処理膜を加熱することにより、該磁石表面にフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を形成することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法を提供する。この場合、前記希土類永久磁石の表面を酸洗浄、アルカリ脱脂、ショットブラストの中から選ばれる少なくとも一種の前処理を施した後、前記処理液による処理を行うことができる。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Zn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液を塗布して加熱し、該磁石表面にフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を付与することにより、耐熱性を有する耐食性希土類磁石を安価に提供することができ、産業上その利用価値は極めて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明において、希土類永久磁石としては、Nd-Fe-B系永久磁石等のR-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、好ましくはNd又は主成分としてのNdと他の希土類元素の組み合わせ、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、

0. $2 \text{ 質量}\% \leq B \leq 8 \text{ 質量}\%$) で表記される希土類永久磁石を使用する。

【0013】

ここで、RはYを含む希土類元素、具体的にはY、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちから選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、特にNdを含むものが好適に用いられ、その含有量は $5 \text{ 質量}\% \leq R \leq 40 \text{ 質量}\%$ 、好ましくは $10 \text{ 質量}\% \leq R \leq 35 \text{ 質量}\%$ である。

【0014】

また、TはFe又はFe及びCoであり、その含有量は $50 \text{ 質量}\% \leq T \leq 90 \text{ 質量}\%$ 、好ましくは $55 \text{ 質量}\% \leq T \leq 80 \text{ 質量}\%$ である。この場合、Tに占めるCoの含有量は、 $10 \text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましい。

【0015】

一方、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であり、その含有量は $0 \text{ 質量}\% \leq M \leq 8 \text{ 質量}\%$ 、好ましくは $0 \text{ 質量}\% \leq M \leq 5 \text{ 質量}\%$ である。

【0016】

更に、上記磁石は、Bを $0.2 \text{ 質量}\% \leq B \leq 8 \text{ 質量}\%$ 、好ましくは $0.5 \text{ 質量}\% \leq B \leq 5 \text{ 質量}\%$ 含有する。

【0017】

本発明に用いられるNd-Fe-B系永久磁石等のR-T-M-B系永久磁石を製造するにあたっては、まず原料金属を真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解して作製する。原料金属は、純希土類元素、希土類合金、純鉄、フェロボロン、更にはこれらの合金等を使用するが、工業生産において不可避な各種不純物、代表的にはC、N、O、H、P、S等は含まれるものとする。得られた合金は、 $R_2Fe_{14}B$ 相の他に αFe 、Rリッチ相、Bリッチ相などが残る場合があり、必要に応じて溶体化処理を行う。その時の条件は、真空又はAr等の不活性雰囲気下 $700 \sim 1,200^\circ\text{C}$ の温度で1時間以上熱処理すればよい。

【0018】

次に、作製された原料金属は粗粉碎、微粉碎と段階的に粉碎される。平均粒径は $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲がよい。 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では酸化され易く、磁気特性が低下してしまう場合がある。また、 $20 \mu\text{m}$ を超えると焼結性が悪くなる場合がある。

【0019】

微粉は磁場中成形プレスによって所定の形状に成形され、続いて焼結を行う。焼結は $900 \sim 1,200^\circ\text{C}$ の温度範囲で真空又はAr等の不活性雰囲気下にて30分以上行う。焼結後、更に焼結温度以下の低温で30分以上時効熱処理する。

【0020】

磁石を製造する方法としては、上記の方法だけでなく、2種類の組成の異なる合金粉末を混合、焼結して高性能Nd磁石を製造する、いわゆる2合金法を用いてもよい。特許第2853838号公報、特許第2853839号公報、特開平5-21218号公報、特開平5-21219号公報、特開平5-74618号公報、特開平5-182814号公報には、磁性体構成相の種類、特性等を考慮して2種類の合金の組成を決定し、これらを組み合わせることにより、高残留磁束密度と高保磁力、更に高エネルギー積を有するバランスのとれた高性能Nd磁石を製造する方法が提案されており、本発明はこれらの製造法を採用することができる。

【0021】

本発明における前記永久磁石には、工業生産において不可避な不純物元素、代表的にはC、N、O、H、P、S等が含まれるが、その総和は2質量%以下であることが望ましい。2質量%を超えると永久磁石中の非磁性成分が多くなって、残留磁束密度が小さくなるおそれがある。また、希土類元素がこれら不純物に消費されてしまい、焼結不良になり、保磁力が低くなるおそれがある。不純物の総和は低ければ低いほど残留磁束密度、保磁力

ともに高くなるため、好ましい。

【0022】

本発明においては、前記永久磁石の表面にフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液を塗布した後、加熱することによって、該磁石表面にフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を形成する。

【0023】

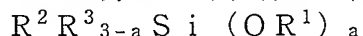
ここで、フレーク状微粉末としては、Al、Mg、Znから選ばれる少なくとも一種の金属又は二種以上の元素からなる合金、又はこれらの混合物が使用できる。また、本発明にて使用するフレーク状微粉末の形状は、平均長径が0.1～15 μ m、平均厚さが0.01～5 μ mであって、かつアスペクト比（平均長径／平均厚さ）が2以上のものが好ましい。より好ましくは平均長径が1～10 μ m、平均厚さが0.1～0.3 μ mであって、かつアスペクト比（平均長径／平均厚さ）が10以上のものである。平均長径が0.1 μ m未満では、フレーク状微粉末が素地に平行に積層せず、密着力が不足するおそれがある。平均長径が15 μ mを超えると、加熱焼付けの時、蒸発した処理液の溶媒によりフレークが持ち上げられ、素地に平行に積層せず、その結果密着の悪い皮膜になってしまうおそれがある。また、皮膜の寸法精度上、平均長径は15 μ m以下が望ましい。平均厚さが0.01 μ m未満のものは、フレークの製造段階でフレーク表面が酸化してしまい、膜が脆くなって耐食性が悪化する場合がある。平均厚さが5 μ mを超えると、前記処理液中でのフレークの分散が悪くなって沈降し易くなり、処理液が不安定になって、その結果耐食性が悪くなる場合がある。アスペクト比が2未満であるとフレークが素地に平行に積層しにくく、密着不良になるおそれがある。アスペクト比の上限はないが、あまり大きいものはコスト的に好ましくない。通常、アスペクト比の上限は、100である。なお、これらフレーク状微粉末としては市販品を用いてもよく、例えばZnフレークとしては商品名Z1051（Benda-Lutz社製）、Alフレークとしては商品名アルペースト0100M（東洋アルミニウム社製）などを用いることができる。

【0024】

また、フレーク状微粉末の平均長径及び平均厚さについては、光学顕微鏡を用いて写真撮影を行って粉末の長径と厚さを測定し、その平均値を求めたものである。

【0025】

一方、シランとしては、アルコキシシラン、中でもトリアルコキシシランやジアルコキシシランが好ましく、特に下記一般式



（但し、aは2又は3であり、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基を示す。 R^2 はビニル基、アリル基等のアルケニル基、エポキシ基含有アルキル基、（メタ）アクリロキシ基含有アルキル基等の炭素数2～10の有機基を示す。 R^3 は R^2 と同様、又はメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す。）

で示される官能基含有オルガノアルコキシシラン乃至シランカップリング剤が好適に用いられる。

【0026】

シランとして具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランから選ばれる一種又は二種以上の混合物を用いることができる。なおこれらシランは市販品を使用することができる。

【0027】

前記シランは、処理液中の水又は空気中の水分により部分加水分解され、アルコキシ基

からシラノール基を形成し、その結果結合能を示すようになる。この際形成されるシラノール基の割合が多いと結合性はよくなる反面、処理液自体が不安定になってしまう。ホウ酸やホウ酸塩などのホウ素含有化合物を後述する処理液中最大10質量%添加することにより、Si-O-Bの結合が一部形成され、処理液の安定に寄与することが特開昭58-80245号公報などに記載されており、本発明においてもホウ酸やホウ酸塩などのホウ素含有化合物を上記範囲内で用いることができる。また、ホウ酸やホウ酸塩などのホウ素含有化合物は、耐食性の向上にも効果を示す場合がある。

【0028】

前記処理液の溶媒としては、水や有機溶剤が使用し得、処理液中のフレーク状微粉末及びシラン及び／又はシランの部分加水分解物の配合量は後述する加熱複合皮膜中のフレーク状微粉末及びシラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物の含有量が達成されるように選定される。

【0029】

この処理液を作製するにあたっては、その膜の耐食性の向上や処理液の安定性の向上等の性能改善のため、分散剤、沈降防止剤、増粘剤、消泡剤、皮張り防止剤、乾燥剤、硬化剤、たれ防止剤などの各種添加剤を最大10質量%添加してもよい。さらに防錆顔料として、リン酸亜鉛系、亜リン酸亜鉛系、亜リン酸カルシウム系、亜リン酸アルミニウム系、リン酸アルミニウム系の化合物を最大20質量%添加してもよい。これらは金属イオンを封鎖する性質があり、Nd磁石やフレーク状金属微粉末の表面を不動態化することで安定化させる作用がある。

【0030】

本発明においては、前記処理液に磁石を浸漬又は該磁石に該処理液を塗布後、加熱処理を行って硬化させる。浸漬及び塗布方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で上記処理溶液により皮膜を形成させればよい。また、加熱温度は100℃以上500℃未満にて30分以上、真空、大気、不活性ガス雰囲気等で維持することが望ましい。より好ましくは200℃以上450℃以下、更に好ましくは250℃以上400℃以下である。100℃未満でも硬化させることは可能であるが、長期間放置が必要になり、生産効率上好ましくない。硬化が不十分であると密着力も耐食性も悪くなるおそれがある。また、500℃以上にすると、下地の磁石がダメージを受け、磁気特性劣化の原因になる場合がある。なお、加熱時間の上限は特に制限されないが、通常1時間程度である。

【0031】

本発明における皮膜の形成にあたっては、繰り返して重ね塗りと加熱処理を行ってもよい。

【0032】

加熱によりフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物が反応結合された構造となる。本発明のフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜が高い耐食性を示す理由は定かではないが、微粉末がフレーク状であるため、これが素地に概ね平行にそろい、よく磁石を被覆し、遮蔽効果を持つものと考えられる。また、フレーク状微粉末として用いられる金属あるいは合金が永久磁石より卑な電位を持つ時は、これらが先に酸化され、下地の磁石の酸化を抑制する、いわゆる犠牲防食効果があると考えられる。更に、生成された皮膜は無機物質であり、耐熱性が高いという特徴も有する。

【0033】

本発明で形成される加熱複合皮膜において、フレーク状微粉末の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上であり、更に好ましくは50質量%以上である。その上限は適宜選定されるが、95質量%以下であることが好ましい。40質量%未満では微粉末が少なすぎて磁石素地を十分に被覆しきれないので耐食性が低下するおそれがある。

【0034】

本発明で形成される加熱複合皮膜において、シラン及び／又はシランの部分加水分解物

の加熱縮合物の含有量は、好ましくは0.1質量%以上50質量%以下、より好ましくは1質量%以上40質量%以下である。0.1質量%未満では結合成分が少なすぎて密着力不足になるおそれがある。50質量%を超えると耐食性が低下するおそれがある。

【0035】

なお、加熱複合皮膜中、フレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物の総量が100質量%に満たない場合、残部は上記添加剤及び／又は防錆顔料である。

【0036】

本発明における加熱複合皮膜の厚さは1～40 μ m、好ましくは5～25 μ mの範囲にあることが望ましい。1 μ m未満では耐食性が不足する場合があります、40 μ mを超えると、密着力低下や層間剥離を起こし易くなる場合があります、更に、皮膜を厚くすると外観形状が同一であっても、使用できるR-F e-B系永久磁石の体積が小さくなるため、磁石使用上不利が生じる場合がある。

【0037】

また、本発明では磁石の表面に前処理を施してもよい。前処理としては酸洗浄、アルカリ脱脂、ショットブラストの中から選ばれる少なくとも一種の方法を挙げることができ、具体的には(1)酸洗浄+水洗+超音波洗浄、(2)アルカリ洗浄+水洗、(3)ショットブラスト等から選ばれる少なくとも一種の処理を行う。

【0038】

(1)で使用する洗浄液としては、硝酸、塩酸、酢酸、クエン酸、蟻酸、硫酸、フッ化水素酸、過マンガン酸、蔞酸、ヒドロキシ酢酸、燐酸の中から選ばれる少なくとも一種を合計で1～20質量%含む水溶液を用い、これを常温以上80℃以下の温度にして希土類磁石を浸漬する。酸洗浄を行うことにより、表面の酸化皮膜を除去することができ、前記皮膜の密着力を向上させる効果がある。

【0039】

(2)で用いることができるアルカリ洗浄液は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、燐酸三ナトリウム、シアン化ナトリウム、キレート剤などの少なくとも一種を合計で5～200g/L含む水溶液であり、これを常温以上90℃以下の温度にして希土類磁石を浸漬すればよい。アルカリ洗浄は磁石表面に付着した油脂類の汚れを除去する効果があり、前記皮膜と磁石の間の密着力を向上させる。

【0040】

(3)のブラスト材としては、通常のセラミックス、ガラス、プラスチック等を用いることができ、吐出圧力2～3kgf/cm²にて処理すればよい。ショットブラストは磁石表面の酸化皮膜を乾式で除去でき、やはり密着性を上げる効果がある。

【実施例】

【0041】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、フレーク状微粉末の平均長径及び平均厚さについては、光学顕微鏡を用いて写真撮影を行って20個の粉末の長径と厚さを測定してその平均値を求めた。

また、加熱複合皮膜の膜厚は、皮膜形成した磁石片を切断し、切断面を研磨後、清浄な切断面を光学顕微鏡で測定した。

【0042】

[実施例、比較例]

Ar雰囲気の高周波溶解により質量比で32Nd-1.2B-59.8Fe-7Coなる組成の鋳塊を作製した。この鋳塊をジョウクラッシャーで粗粉碎し、更に窒素ガスによるジェットミルで微粉碎を行って平均粒径が3.5 μ mの微粉末を得た。次に、この微粉末を10kOe磁界が印加された金型内に充填し、1.0t/cm²の圧力で成形した。次いで真空中1,100℃で2時間焼結し、更に550℃で1時間時効処理を施して永久

磁石とした。得られた永久磁石から径 21 mm×厚み 5 mm 寸法の磁石片を切り出し、バレル研磨処理を行った後、超音波水洗を行い、これを試験片とした。

【0043】

実施例 1～10

皮膜形成のための処理液として、アルミニウムフレークと亜鉛フレークを、表 1 に記載のシランに水分散させたものを準備した。この際処理液は、硬化した加熱複合皮膜中のアルミニウムフレーク（平均長径 3 μ m、平均厚さ 0.2 μ m）が 8 質量%、亜鉛フレーク（平均長径 3 μ m、平均厚さ 0.2 μ m）が 80 質量%になるように調整した。この処理液をスプレーガンにて加熱複合皮膜の膜厚が 10 μ m になるように前記試験片に吹き付けた後、熱風乾燥炉で 300℃にて大気中で 30 分加熱して皮膜を形成した。硬化した加熱複合皮膜中のアルミニウム、亜鉛の含有量は上記の通りであり、また残部は表 1 に記載のシラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物であった。

【0044】

このようにして作製した試験片を以下のような性能試験に供した。性能試験法は以下の通りである。結果を表 1 に示す。

(1) 塩水噴霧試験

JIS-Z-2371 中性塩水噴霧試験法による。5%食塩水を 35℃にて連続噴霧し、茶錆が発生するまでの時間で評価した。

(2) 350℃、4 時間加熱後の皮膜外観

350℃にて 4 時間加熱した後の皮膜の外観変化を目視にて調べた。

【0045】

【表 1】

	シランの種類	塩水噴霧試験 (時間)	350℃、4 時間加熱後 の皮膜の外観
実施例 1	ビニルトリメトキシシラン	1,000	変化なし
実施例 2	ビニルトリエトキシシラン	1,000	変化なし
実施例 3	β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン	1,000	変化なし
実施例 4	γ -グリシトキシプロピルトリメトキシシラン	1,000	変化なし
実施例 5	γ -グリシトキシプロピルメチルジエトキシシラン	1,000	変化なし
実施例 6	γ -グリシトキシプロピルトリエトキシシラン	1,000	変化なし
実施例 7	γ -メタクロキシプロピルメチルジメトキシシラン	1,000	変化なし
実施例 8	γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン	1,000	変化なし
実施例 9	γ -メタクロキシプロピルメチルジエトキシシラン	1,000	変化なし
実施例 10	γ -メタクロキシプロピルトリエトキシシラン	1,000	変化なし

【0046】

比較例 1～4

比較のため、前記試験片に膜厚を 10 μ m に調整した Al イオンプレーティング、Ni メッキ、エポキシ樹脂塗装を施したサンプルも作製し、塩水噴霧試験を行った。また、350℃にて 4 時間加熱した後の皮膜の外観変化を目視にて調べた。結果を表 2 に示す。本発明の永久磁石は、他の表面処理を施した永久磁石と比べて、耐食性と耐熱性を併せ持っていることがわかる。

【0047】

【表 2】

	表面処理皮膜	塩水噴霧試験 (時間)	350℃、4時間加熱後 の皮膜の外観
比較例1	なし	1	全面変色
比較例2	Alイオンレーティング	200	変化なし
比較例3	Niメッキ	50	変色、一部ひび割れ
比較例4	樹脂塗装	100	炭化、一部融解

【0048】

実施例 11～15

ここでは実施例 3 にて使用した処理液を用い、膜厚のみ変えたサンプルを作製し、基盤目密着性試験と塩水噴霧試験を行った。結果を表 3 に示す。膜厚が薄すぎると耐食性が不足し、厚すぎると密着性が劣る場合がある。

【0049】

なお、基盤目密着性試験法は以下の通りである。

(3) 基盤目密着性試験

J I S - K - 5 4 0 0 基盤目試験に準ずる。カッターナイフで皮膜に 1 mm のマス 1 0 0 個ができるように基盤目状の切り傷を入れた後、セロファンテープを強く押しつけ、4 5 度の角度に強く引いて剥がし、残った基盤目の数で密着性を評価した。

【0050】

【表 3】

	膜厚 (μ m)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性試験
実施例11	0.5	50	100/100
実施例12	1.0	500	100/100
実施例13	10	1,000	100/100
実施例14	40	2,000	100/100
実施例15	50	2,000	80/100

【0051】

実施例 16～18

ここでは加熱複合皮膜中におけるフレーク状微粉末の含有割合を変えた以外は実施例 3 と同様のサンプルを作製し、塩水噴霧試験を行った。処理液に含まれるフレーク状微粉末には、フレーク状アルミニウム粉末、フレーク状亜鉛粉末（ともに平均長径 3 μ m、平均厚さ 0.2 μ m）を質量比で 1 : 10 の割合で混合した混合粉末を用いた。処理液中に占める混合粉末の質量比は、加熱複合皮膜中のフレーク状微粉末の含有割合が表 4 に記載した値になるように調整して決定した。なお、加熱複合皮膜中のフレーク状微粉末以外の残部は実施例 3 に記載のシランに由来するシラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物であった。塩水噴霧試験の結果を表 4 に示す。また、膜厚は 10 μ m になるように調整した。皮膜中のフレーク状微粉末の含有割合が少なすぎると、耐食性が悪くなる場合がある。

【0052】

【表 4】

	フレーク状微粉末含有量 (質量%)	塩水噴霧試験 (時間)
実施例16	25	50
実施例17	60	500
実施例18	90	1,000

【0053】

実施例 19～31

ここでは使用するフレーク状微粉末の形状を変えた以外は実施例 1 と同様のサンプルを作製し、基盤目密着性試験と塩水噴霧試験を行った。膜厚は $10\ \mu\text{m}$ になるようにした。結果を表 5 に示す。実施例 19～23 より、平均長径が短すぎても長すぎても密着が悪いことがあることがわかる。また、実施例 24～28 より平均厚さが薄すぎても厚すぎても耐食性が悪くなる場合がある。実施例 29～31 より、アスペクト比が小さすぎると密着不良になる場合がある。

【0054】

【表 5】

	平均長径 (μm)	平均厚さ (μm)	アスペクト比 (平均長径/平均厚さ)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性 試験
実施例19	0.05	0.01	5	1,000	80/100
実施例20	0.1	0.02	5	1,000	100/100
実施例21	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例22	15	0.5	30	1,000	100/100
実施例23	20	0.5	40	1,000	80/100
実施例24	0.1	0.005	20	500	100/100
実施例25	0.1	0.01	10	1,000	100/100
実施例26	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例27	15	5	3	1,000	100/100
実施例28	15	6	2.5	500	100/100
実施例29	0.75	0.5	1.5	1,000	80/100
実施例30	1.0	0.5	2	1,000	100/100
実施例31	10	0.5	20	1,000	100/100

【0055】

実施例 32～35

ここでは処理前に下記の前処理を施した後、実施例 1 と同様の方法によりサンプルを作製した。

[酸洗浄]

組成：硝酸 10% (v/v)、硫酸 5% (v/v)

50℃にて30秒間浸漬

[アルカリ洗浄]

組成：水酸化ナトリウム 10 g/L、メタケイ酸ナトリウム 3 g/L、燐酸三ナトリウム 10 g/L、炭酸ナトリウム 8 g/L、界面活性剤 2 g/L

40℃にて2分間浸漬

[ショットブラスト]

#220の酸化アルミニウムを用い、吐出圧力 $2\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ にて処理

【0056】

前記皮膜を形成した磁石に 120℃、2気圧、200時間のプレッシャークーラー試験を施し、この試験後磁石に対して基盤目密着性試験を行った。結果を表 6 に示す。前処理を行うことにより、密着力が向上していることがわかる。

【0057】

【表 6】

	前処理	フレッシャークッカー試験後 基盤目密着性試験
実施例32	なし	90/100
実施例33	酸洗浄+水洗+超音波洗浄	100/100
実施例34	アルカリ洗浄+水洗	100/100
実施例35	ショットブラスト	100/100

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 $R-T-M-B$ (R は Y を含む希土類元素の少なくとも一種、 T は Fe 又は Fe 及び Co 、 M は Ti 、 Nb 、 Al 、 V 、 Mn 、 Sn 、 Ca 、 Mg 、 Pb 、 Sb 、 Zn 、 Si 、 Zr 、 Cr 、 Ni 、 Cu 、 Ga 、 Mo 、 W 、 Ta から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、 Al 、 Mg 、 Zn 及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られる加熱複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石。

【効果】 本発明によれば、耐熱性を有する耐食性希土類磁石を安価に提供することができ、産業上その利用価値は極めて高い。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 9 4 0 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
氏 名	信越化学工業株式会社